

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067982

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

C09K 5/00

C09K 5/00

C09K 3/00

(21)Application number : 09-169860

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 26.06.1997

(72)Inventor : MESZAROS LADISLAUS
SCHRIMPF HANS
PFITZNER KLAUS DR

(30)Priority

Priority number : 96 19625692 Priority date : 27.06.1996 Priority country : DE

(54) NONFREEZING CONCENTRATE CONTAINING NO SILICATE, BORATE AND NITRATE AND READILY APPLICABLE COOLING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain nonfreezing concentrate to which all kinds of metals used in engines, particularly aluminum, are corrosion-resistant, and is useful in motor cars and the like by admixing prescribed amounts of a specific carboxylate salt and a hydrocarbon triazole and the like to an alkylene glycol (derivative).

SOLUTION: This is a nonfreezing concentrate free from silicate, borate and nitrate and comprises an alkylene glycol, for example, ethylene glycol, or its derivative, as a base material, (A) 0.05-10wt.% (based on the whole amount of the concentrate) of one or more alkali metal or (substituted) ammonium salts of a 3-16C carboxylic acid such as pentanoic acid or suberic acid and (B) 0.01-(3wt.% of one or more hydrocarbon triazole and/or hydrocarbon thiazole, particularly benzotriazole and/or tolutriazole, in addition, preferably (C) 1wt.% of a hard water stabilizer, for example, polyacrylic acid. This nonfreezing concentrate is admixed to water in an amount of 10-90wt.% to give a water-based coolant composition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67982

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 K 5/00			C 0 9 K 5/00	F
	1 0 1			1 0 1
	3/00	1 0 2	3/00	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-169360	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン カール-ボッシュシュートラーセ 38
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月26日	(72) 発明者	ラディスタウス メスツァロス ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン ロンドナー リング 72
(31) 優先権主張番号	1 9 6 2 5 6 9 2. 5	(72) 発明者	ハンス シュリムプ ドイツ連邦共和国 ムターシュタット ズ デーテンシュートラーセ 3
(32) 優先日	1996年6月27日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液および該不凍濃縮液を含有する直ちに使用可能な冷却液組成物

(57) 【要約】

【課題】 珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液および該不凍濃縮液を含有する直ちに使用可能な冷却液組成物。

【解決手段】 本発明の不凍濃縮液は、アルキレングリコールまたはその誘導体を基礎とし、かつ (a) アルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形でカルボン酸および (b) 炭化水素トリアゾールおよび/または炭化水素チアゾールを含有する。

【効果】 エンジンを製造する際に使用された全ての全層の腐食に対する十分な保護が得られる。

(2)

特開平10-67982

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液において、アルキレングリコールまたはその誘導体を基礎とし、かつ（a）アルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形で炭素原子数3～16の少なくとも1つのカルボン酸、濃縮液の全量に対して0.05～10重量%および（b）少なくとも1つの炭化水素トリアゾールおよび/または炭化水素チアゾール、殊にベンゾトリアゾールおよび/またはトルトリアゾール、濃縮液の全量に対して0.01～3重量%を含有することを特徴とする、珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液。

【請求項2】 付加的に無機酸の他の塩を含有しない、請求項1に記載の濃縮液。

【請求項3】 成分（a）が少なくとも2つのカルボン酸の混合物である、請求項1または2に記載の濃縮液。

【請求項4】 成分（a）が2つのジカルボン酸の混合物、殊に2つの脂肪族ジカルボン酸の混合物である、請求項3に記載の濃縮液。

【請求項5】 成分（a）が2つのモノカルボン酸の混合物、殊に1つの脂肪族モノカルボン酸と1つの芳香族モノカルボン酸との混合物である、請求項3に記載の濃縮液。

【請求項6】 成分（a）がモノカルボン酸とジカルボン酸との混合物、殊に分枝鎖状脂肪族モノカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸との混合物である、請求項3に記載の濃縮液。

【請求項7】 付加的に、少なくとも1つの四級化されたイミダゾール、濃縮液の全量に対して2重量%までを含有する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の濃縮液。

【請求項8】 付加的に、有機酸、殊にカルボン酸の少なくとも1つの可溶性マグネシウム塩、濃縮液の全量に対して2重量%までを含有する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の濃縮液。

【請求項9】 付加的に、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸マレイン酸コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールコポリマーおよび/または不飽和カルボン酸とオレイン酸とのコポリマーを基礎とする硬水安定剤を濃縮液の全量に対して1重量%まで含有する、請求項1から8までのいずれか1項に記載の濃縮液。

【請求項10】 pHが7～10である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の濃縮液。

【請求項11】 エチレングリコールまたはエチレングリコール少なくとも95重量%を含有するアルキレングリコールの混合物を基礎とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載の濃縮液。

【請求項12】 凍結点が降下された直ちに使用可能な水性冷却液組成物において、水および請求項1から11

までのいずれか1項に記載された濃縮液10～90重量%を含有することを特徴とする、直ちに使用可能な水性冷却液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、本質的に炭化水素トリアゾールおよび/または炭化水素チアゾールとともにカルボン酸の塩を含有する抑制剤組成物が含まれるアルキレングリコールまたはその誘導体を基礎とする新規の珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液に関する。また、本発明は、前記不凍濃縮液を含有する直ちに使用可能な水性冷却液組成物にも関する。

【0002】

【従来の技術】例えば自動車における内燃機関の冷却系のための不凍組成物には、一般に、アルキレングリコール、殊にエチレングリコールまたはプロピレングリコールが主成分として含有されている。冷却システムにおける使用のために、これらは、水で希釈されており、また、霜に対する保護だけでなく良好な熱放出を提供することが意図されている。しかしながら、アルキレングリコール/水の混合物は、内燃機関の作業温度で極めて腐食性であり、結果として、広いタイプの腐食、例えば点食、クレバス腐食、焼食またはキャビテーションに対して冷却システム中に存在する種々の金属およびその合金を十分に保護することが必要である。極めて多数の個々の化学薬品は、既に、この種の冷却システムにおける腐食防止剤としての使用のための従来技術から公知である。

【0003】熱伝達率域に対する温度応力、圧力、流量および材料の選択に関する限り、現代の内燃機関における運転条件は、今日では、冷却液の腐食防止能力に対して従来の場合よりも更に大きな要求がなされている。更に、銅、真鍮、軟質ハンダ、スチールおよびねずみ錆鉄、アルミニウムの合金のような公知の材料も、ますます広い範囲に使用されている。最近の特許文献には、結果として、古くから知られた活性物質の特殊な組合せ物の多数の記載が含まれており、それぞれ作用の特殊なスペクトルを有していることが主張されている。

【0004】例えば欧州特許第229440号明細書

（1）には、アルミニウム合金を点食から保護するための液体アルコール系凍結点降下剤中の脂肪族一塩基性C₁～C₁₈-酸の塩、二塩基性C₁～C₁₈-炭化水素酸の塩および有効抑制物質調製物としての炭化水素トリアゾールの組合せ物が記載されている。アルカリ金属ホウ酸塩、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属安息香酸塩、アルカリ金属硝酸塩およびアルカリ金属ソルブデン酸塩および/または水素化カルバゾールのような他の市販の抑制剤を同時に使用することが付加的に推奨されている。

【0005】欧州特許出願公開第308037号明細書

(3)

特開平10-67982

3

4

(2)には、特に自動車ラジエーター用の不凍組成物が開示されており、該不凍組成物は、水溶性液体アルコール系凍結点降下剤、 $C_6 \sim C_{12}$ -脂肪酸-塩基性酸の塩、アルカリ金属ホウ酸塩および炭化水素トリアゾールの組合せ物を含有し、この場合、この組成物は、電気化学的測定の結果から導き出されるように、特に点食から金属を保護している。この文献の場合にも、他の市販の抑制物質、例えばアルカリ金属安息香酸塩、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属硝酸塩およびアルカリ金属モリブデン酸塩を使用することが可能である。

【0006】英国特許第1004259号明細書(3)には、ベンゾトリアゾールのような炭化水素トリアゾールと、例えばアミン塩の形でセバシン酸のようなジカルボン酸との組合せ物が腐食防止剤として開示されている。他の無機抑制物質、例えばホウ砂の使用を同時に使用することも推奨されている。

【0007】欧州特許出願公開第035834号明細書(4)には、トリアゾール、アルカリ金属ホウ酸塩、アルカリ金属安息香酸塩、アルカリ金属珪酸塩および $C_6 \sim C_{12}$ -ジカルボン酸のアルカリ金属塩を含有する腐食防止剤混合物が開示されている。

【0008】米国特許第4587028号明細書(5)には、腐食防止剤として、アルカリ金属安息香酸塩、アルカリ金属硝酸塩および $C_6 \sim C_{12}$ -ジカルボン酸のアルカリ金属塩を含有する珪酸塩不含の不凍組成物が開示されている。

【0009】欧州特許第251480号明細書(6)には、腐食防止剤が、アルキル安息香酸またはその塩、一塩基性脂肪酸 $C_6 \sim C_{12}$ -酸またはその塩および炭化水素トリアゾールである不凍濃縮液が開示されている。また、アルカリ金属のホウ酸塩、珪酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩もしくはモリブデン酸塩のような他の抑制物質を同時に使用することも推奨されている。

【0010】欧州特許出願公開第369100号明細書(7)には、アルコール系凍結点降下剤として90:10の比でエチレングリコールおよびジエチレングリコールを含有する冷却液組成物中での使用のための腐食防止剤としてのデカン二酸、ドデカン二酸およびトリトリアゾールの混合物が開示されている。

【0011】ホウ酸塩が、熱表面応力下でアルミニウムのための腐食保護に対する著しい逆効果を有することがあることは公知である。珪酸塩が存在している場合には、前記の逆効果は発生しない。従って、最悪条件下では、ホウ酸塩および珪酸塩は平衡比で存在する。珪酸塩対ホウ酸塩の比が低すぎる場合、全混合物の腐食防止作用は損なわれている。また、十分な量での冷却液調製物中での珪酸塩の当初の存在量の不足は、使用するにつれて、不溶性珪酸塩変性物の沈殿の結果として、例えば不適当な珪酸塩安定化の結果として生じることがあり、この場合、可溶性珪酸塩の割合の減少をまねいてしまう。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、前記種類の選択性無機抑制物質なしに、即ち、無機酸の塩、特にアルカリ金属ホウ酸塩およびアルカリ金属珪酸塩なしに効果的であり、エンジンを製造する際に使用された全ての金属、しかし特に高い熱表面応力下でのアルミニウムの腐食に対する十分な保護を提供する冷却液組成物のための抑制物質系を提供することである。

【0013】

10 【課題を解決するための手段】前記課題は、アルキレングリコールまたはその誘導体を基礎とし、かつ(a)アルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形で炭素原子数3~16の少なくとも1つのカルボン酸、濃縮液の全量に対して0.05~10重量%、有利に0.1~5重量%および(b)少なくとも1つの炭化水素トリアゾールおよび/または炭化水素チアゾール、特にベンゾトリアゾールおよび/またはトリトリアゾール、濃縮液の全量に対して0.01~3重量%、有利に0.05~1重量%を含有する珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液によって達成されることが見出された。

【0014】1つの有利な実施態様の場合、新規不凍濃縮液は、効果的な腐食防止剤である無機酸のいかなる塩も全く含有していない。特に、該不凍濃縮液は、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属モリブデン酸塩およびアルカリ金属亜硝酸塩を含有していない。

【0015】もう1つの有利な実施態様の場合、成分(a)は、少なくとも2つのカルボン酸の混合物である。前記混合物が、例えば2つのカルボン酸を含有する場合、これらのカルボン酸の重量比は、通常、1:99~99:1、有利に3:97~97:3である。

【0016】(a)は、特に有利に2つのジカルボン酸、特に2つの脂肪酸ジカルボン酸である。

【0017】また、(a)は、特に有利に2つのモノカルボン酸の混合物、特に1つの脂肪酸モノカルボン酸と1つの芳香族モノカルボン酸との混合物である。

【0018】また、(a)は、特に有利に、モノカルボン酸とジカルボン酸との混合物、特に分枝鎖状脂肪酸モノカルボン酸と脂肪酸ジカルボン酸との混合物である。

40 【0019】特に適当なジカルボン酸は、炭素原子数4~16のもの、特に炭素原子数8~12のものであり、例えばスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ジシクロペンタジエンジカルボン酸、フタル酸およびテレフタル酸である。

【0020】特に適当な単状脂肪酸モノカルボン酸および分枝鎖状脂肪酸モノカルボン酸は、炭素原子数5~12のものであり、例えばペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、2-エチルヘキサン酸およびイソノナン酸である。

50 【0021】特に適当な芳香族モノカルボン酸は、炭素

(4)

特開平10-67982

5

6

原子数7～16のもの、殊に安息香酸、側鎖中に炭素原子1～8個を有するアルキル安息香酸、例えば α -メチル安息香酸、 m -メチル安息香酸もしくは p -メチル安息香酸およびヒドロキシ芳香族モノカルボン酸、例えば α -ヒドロキシ安息香酸、 m -ヒドロキシ安息香酸もしくは p -ヒドロキシ安息香酸および α -（ヒドロキシメチル）安息香酸、 m -（ヒドロキシメチル）安息香酸もしくは p -（ヒドロキシメチル）安息香酸である。

【0022】前記カルボン酸は、そのアルカリ金属塩の形、殊にナトリウム塩もしくはカリウム塩あるいはアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩（アミン塩）、例えばトリアルキルアミンもしくはトリアルカノールアミンとの塩で存在している。

【0023】本発明により使用することができるカルボン酸は、一般に、カルボン酸および場合によってはヒドロキシル基以外の官能基を有していない。前記カルボン酸は、多くともエーテル酸素および／またはカルボニル官能基を有することがある。しかしながら、前記カルボン酸は、ハロゲンまたはニトロもしくはアミノのような窒素官能基を有してはならない。

【0024】新規の珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液は、付加的に、濃縮液の全量に対して2重量%までの量、特に0.001～1重量%で腐食防止剤を含有していてもよく、この場合、前記抑制物質は、少なくとも1つの四級化されたイミダゾールを含有している。この種の四級化されたイミダゾールは、ドイツ連邦共和国特許第19605509号明細書中に記載されている。これについての例は、塩化ベンジル、臭化ベンジル、塩化メチル、臭化メチル、塩化エチル、臭化エチル、硫酸ジエチルまたは特に硫酸ジメチルで四級化された1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-（ β -ヒドロキシエチル）イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾールおよび特にN-ビニルイミダゾールである。

【0025】新規の珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液は、更に付加的に、濃縮液の全量に対して2重量%までの量、特に0.001～1重量%の量で腐食防止剤を含有していてもよく、この場合、前記抑制物質は、有機酸、殊にカルボン酸の少なくとも1つの可溶性マグネシウム塩を含有している。この種のマグネシウム塩の例は、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、メタンスルホン酸マグネシウム、酢酸マグネシウムおよびプロピオン酸マグネシウムである。

【0026】更に、前記抑制物質成分には、例えば常用の量でのヒドロカルバゾールを使用することも可能である。

【0027】全腐食防止成分は、濃縮液の全量に対して、15重量%まで、特に10重量%までを構成することがあり、この場合、個々の成分の濃度は、10重量%

まで、特に5重量%までである。

【0028】その上更に、新規の珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液は、付加的に、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸マレイン酸コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドンビニルイミダゾールコポリマーおよび／または不飽和カルボン酸とオレフィンとのコポリマー、濃縮液の全量に対して1重量%まで、特に0.01～0.5重量%を含有していてもよい。

【0029】新規の珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液のpHは、通常7～10、有利に7.5～9.5、特に8.0～9.0である。望ましいpHは、通常、調製物へのアルカリ金属ヒドロキシド、アンモニアまたはアミンの添加によって調節され、この場合、固体の水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム水溶液を用いることは、前記の目的に特に適している。

【0030】脂肪族もしくは芳香族のモノカルボン酸および／またはジカルボン酸は、有利に、自動的に望ましいpH範囲に調節するために、既に相応するアルカリ金属塩の形で添加されているが；しかし、有利カルボン酸を添加し、次にアルカリ金属ヒドロキシド、アンモニアまたはアミンで中和し、かつ望ましいpH範囲に調節することも可能である。

【0031】通常、新規の不凍濃縮液が主要成分（通常、少なくとも80重量%、特に少なくとも90重量%）を構成する液体アルコール系凍結点降下剤は、アルキレングリコールまたはその誘導体、殊にプロピレングリコールおよび特にエチレングリコールが適している。しかしながら、高級グリコールおよびグリコールエーテルも適しており、この場合、例えばジエチレングリコール、ジプロピレングリコールおよびグリコールのモノエーテル、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテルおよびブチルエーテルである。また、前記グリコールとグリコールエーテルとの混合物を使用することも可能である。有利に、エチレングリコール単独またはエチレングリコール少なくとも95重量%を含有するアルキレングリコール、即ち、エチレングリコール、プロピレングリコール、高級グリコールおよび／またはグリコールエーテルの混合物が挙げられる。

【0032】また、本発明は、特に自動車の分野でのラジエーター保護のための水および新規の珪酸塩、ホウ酸塩および硝酸塩不含の不凍濃縮液10～90重量%、有利に20～60重量%を含有する凍結点が降下された直ちに使用可能な水性冷却液組成物に関するものである。

【0033】

【実施例】本発明は、本発明の例A、BおよびDと比較例Cとにより説明される。表1は、エチレングリコール

(5)

特開平10-67982

7

8

中の説明による抑制物質混合物の組成を示す。この不凍濃縮液を水で希釈し、かつ常用の腐食試験を施した。Cは、更に安息香酸塩およびトルトリアゾールとともに無機抑制物質成分の有効量を含有する市販により入手可能な従来技術の不凍液である。

【0034】例A～Dの組成物の不凍濃縮液の腐食保護*

* 能を、ASTM D 4340 腐食試験およびMTU (ドイツ連邦共和国エンジンおよびタービンユニオン (German Engine and Turbine Union)) の熱腐食試験を用いて評価した。

【0035】

【表1】

表1 — 不凍濃縮液の組成 【重量%】

成分	例 C	例 A	例 B	例 D
トルトリアゾール	0.105	0.20	0.20	0.20
安息香酸ナトリウム	3.390	—	0.15	—
ホウ酸	1.094	—	—	—
硝酸ナトリウム	0.380	—	—	—
硝酸ナトリウム	0.540	—	—	—
水ガラス (56 重量%)	0.123	—	—	—
水	1.210	—	—	—
市販の硬水安定剤 (水中20 重量%)	0.413	—	—	—
アジピン酸ナトリウム	—	0.65	—	—
セバシン酸ナトリウム	—	3.65	—	1.79
2-エチレンヘキサン酸Na塩	—	—	4.11	—
イソノナン酸Na塩	—	—	—	3.42
モノエチレンジグリコール	100 になるまでの残量	100 になるまでの残量	100 になるまでの残量	100 になるまでの残量

【0036】アルミニウムに付与された極めて良好な保護は、表2中に示された試験結果から明らかである。重量の増大は、安定保護膜の形成についてのASTM D 4340 試験における新規組成物AおよびBに認めら

れ、この場合、調製物Cは、特に、試験条件下での重量の著しい損失、即ち、材料の剥離を示している。MTU 熱腐食試験の極めて厳しい条件下で、調製物Cは、著しい減少を示し、他方、新規生成物A、BおよびDは、明

(5)

特開平10-67982

9

10

らかに良好な保護作用、即ち、材料の僅かな剥離を示し *【0037】
ている。 * 【表2】

表 2 - 試験結果

腐食試験	例 C	例 A	例 B	例 D
ASTM D 4340による鋳造アルミニウム上での静的熱表面試験	重量の変化【一週間につき cm^2 当たりのmg】			
	-6.53	+0.07	+0.14	-0.71
MTU熱腐食試験による鋳造アルミニウム上での動的熱表面試験	重量の変化【同じ重量の試料当たりのmg】			
	-214.8	-16.5	-23.5	-52.8

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス ブフィッツナー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
ェン リーバーマンシュトラッセ 6